

**METHOD FOR PRODUCING BIS(ALKYLCYCLOPENTADIENYL)RUTHENIUM AND BIS
(ALKYLCYCLOPENTADIENYL)RUTHENIUM PRODUCED BY THE SAME METHOD FOR
PRODUCTION AND METHOD FOR PRODUCING RUTHENIUM THIN FILM OR RUTHENIUM
COMPOUND THIN FILM**

Patent number: JP2002145892
Publication date: 2002-05-22
Inventor: SAITO MASAYUKI; YANAI JUNICHI
Applicant: TANAKA PRECIOUS METAL IND
Classification:
- international: C07F17/02; C07F15/00; C23C16/18; C07B61/00
- european:
Application number: JP20000340151 20001108
Priority number(s): JP20000340151 20001108

Also published as:



US2002064948 (A)

Report a data error here

Abstract of JP2002145892

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method by which a high-purity bis(alkylcyclopentadienyl) ruthenium can be produced without cooling a reactional system and without dividedly adding a reducing agent. **SOLUTION:** This method for producing the bis(alkylcyclopentadienyl) ruthenium comprises reacting a ruthenium compound with an alkylcyclopentadiene and the reducing agent in the presence of a base.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-145892

(P 2 0 0 2 - 1 4 5 8 9 2 A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C07F 17/02		C07F 17/02	4H039
15/00		15/00	A 4H050
C23C 16/18		C23C 16/18	4K030
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-340151 (P 2000-340151)

(22) 出願日 平成12年11月8日 (2000.11.8)

(71) 出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72) 発明者 齋藤 昌幸

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

(72) 発明者 谷内 淳一

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

(74) 代理人 100111774

弁理士 田中 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビス (アルキルシクロペンタジエニル) ルテニウムの製造方法及びその製造方法により製造される
ビス (アルキルシクロペンタジエニル) ルテニウム並びにルテニウム薄膜又はルテニウム化合物薄

(57) 【要約】 (修正有)

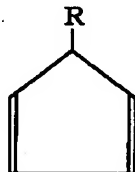
【課題】 反応系の冷却、還元剤の分割添加をすること
なく高純度のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテ
ニウムを製造できる方法を提供する。

【解決手段】 塩基存在下でルテニウム化合物とアルキ
ルシクロペンタジエンと還元剤とを反応させてなるビス
(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法
である。

【特許請求の範囲】

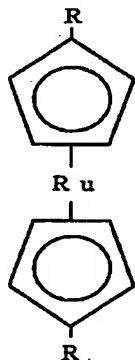
【請求項1】 ルテニウム化合物と、化1で示されるアルキルシクロペンタジエンと、還元剤とを反応させてなる、化2で示されるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法において、塩基存在下でルテニウム化合物とアルキルシクロペンタジエンと還元剤とを反応させてなるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法。

【化1】



(一般構造式中、置換基であるRは直鎖又は側鎖を有するアルキル基である。)

【化2】



(一般構造式中、置換基Rの意義は上記と同様である。)

【請求項2】 塩基として、アンモニア、アミン類、アンモニウム化合物、水酸化物、アニリン、ニトロアニリン、アミノフェノール、アミノジフェニル、ピペリジン、グリニャール試薬、アルカリ金属、アルコキシド、フェニルリチウム、メチルリチウム、n-ブチルリチウム、水素化アルミニウムリチウム、ナトリウムアミドの少なくともいずれかを反応系に添加し、ルテニウム化合物とアルキルシクロペンタジエンと還元剤とを反応させる請求項1記載のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法。

【請求項3】 還元剤として、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、塩化第1銅、ヨウ化第1銅、水素化カルシウム、水素化アルミニウムリチウム、アルコール、ホルマリン、ギ酸の少なくともいずれかを反応させる請求項1又は請求項2記載のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法。

【請求項4】 ルテニウム化合物として、塩化ルテニウ

ム、硝酸ルテニウム、硫酸ルテニウム、酢酸ルテニウムを反応させる請求項1～請求項3記載のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法。

【請求項5】 請求項1～請求項4記載の方法により製造されるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウム。

【請求項6】 請求項5記載のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを気化して基板上に輸送し、これを加熱分解するルテニウム薄膜又はルテニウム化合物薄膜の化学気相蒸着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、化学気相蒸着法によりルテニウム薄膜又はルテニウム化合物薄膜を形成させるために用いられる有機金属化合物の一つであるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の半導体デバイスの高性能化への要求はとどまることがなく、例えば、DRAM (Dynamic RAM) においては、その容量をMbitサイズからGbitサイズへとアップさせることを目指した研究がなされている。このような流れに伴い、半導体デバイスへの高密度化・高集積化技術が急速に進歩しているが、その容量の増大のためには構造の改良のみならず、同時にこれらに使用される材料についての改良も試みられている。

【0003】 このような状況の中、半導体デバイスの薄膜電極材料として注目されているのが貴金属又は貴金属化合物、特に、ルテニウム又はルテニウム化合物である。これは、これらの材料は比抵抗が低く、電極としたときに優れた電気的特性を有することによるものであり、今後、薄膜電極の中心材料の一つになるものと注目されている。特に、DRAMにおいては、例えば、キャパシタの蓄積電極用の材料としての利用が検討されており、その高密度化に大きく寄与できるものと考えられている。

【0004】 ここで、ルテニウム薄膜又はルテニウム化合物薄膜の製造方法としては、一般に化学気相蒸着法 (Chemical Vapor Deposition法: 以下CVD法という。) が用いられている。CVD法によれば、均一な薄膜を製造し易い上に、ステップカバレッジ (段差被覆能) が優れているからである。そして、CVD法は、近年の回路、電子部材に対するより一層の高密度化に対応できる、今後の薄膜電極製造プロセスの主流になるものと考えられている。

【0005】 そして、CVD法によるルテニウム膜及びルテニウム化合物膜の原料物質としては、次式で示されるビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム (通称: ルテノセン) の2つのシクロペンタジエン環の水素をエチ

10

20

30

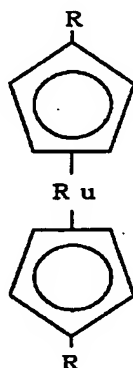
40

50

ル基、プロピル基等のアルキル基で置換したビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの使用が近年検討されている。

【0006】

【化3】

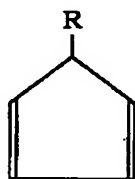


(一般構造式中、置換基であるRは直鎖又は側鎖を有するアルキル基である。)

【0007】このビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法の一つとして、アルコール溶媒中で、化4で示されるアルキルシクロペンタジエンと化5で示される塩化ルテニウムと亜鉛粉末とを反応させる方法が知られている。例えば、特開平11-35589号では、この方法によるビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムとビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法が開示されている。この方法は、アルコール溶媒に塩化ルテニウムを溶解させた後、エチルシクロペンタジエン(イソプロピルシクロペンタジエン)を混合させて高純度の亜鉛粉末を添加するものである。

【0008】

【化4】



(一般構造式中、置換基Rの意義は上記と同様である。)

【0009】

【化5】



【0010】この従来の製造方法におけるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの生成反応は、ルテニウム化合物から解離する3価のルテニウムイオンが還元剤により還元され、それと同時に還元された2価のルテニウムイオンがアルキルシクロペンタジエンと反応するものである。

【0011】そして、上記先行技術では、反応系の温度

4

を $-30^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲に保持するのが好ましいとしている。これは、上記した一連のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの生成反応は、急激な発熱を伴う発熱反応であることから、反応時の反応系が高温となりアルキルシクロペンタジエンの重合が生じ、これによる固形物が不純物として生じるからである。そのため、目的のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの純度を向上させると共にその収率を確保するためには $-30^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 、特に $-30^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ の範囲で行うのが好ましいのである。

10

【0012】更に、上記従来の方法では、亜鉛は3価のルテニウムイオンを2価に還元する還元剤として作用するものであるが、反応系への還元剤の添加は分割して行うことが必要である。これは塩化ルテニウムとエチルシクロペンタジエン(イソプロピルシクロペンタジエン)と亜鉛とが接触すると同時にビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの生成反応が生じることから、必要量の亜鉛を一度に全量添加すると生成反応が一気に生じて反応系を過熱するからである。そのため、反応系温度を $-30^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲に制御するために、亜鉛を分割添加することとしている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、反応系を 0°C 以下の低温に保持するのは容易なことではない。特に、大量生産には大規模の冷却装置と液体窒素等のユーティリティが大量に必要となり、装置コスト及びランニングコストが高騰し、ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造コストの上昇を招くこととなる。これは、今後のルテニウムの薄膜電極への需要の増加、ひいてはビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの需要の増加を考慮すれば更に拡大していくものと考えられる。

30

【0014】また、亜鉛を分割添加するのは反応温度を制御する観点から必要不可欠であるが、ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの生成反応は添加した亜鉛粉末の量に見合った分しか生じない為、反応の初期段階では相当量の未反応の塩化ルテニウムとアルキルシクロペンタジエンとが接触した状態となっている。そして、このように未反応の塩化ルテニウムと、アルキルシクロペンタジエンとが接触した状態では僅かではあるが副反応が生じ、アルキルシクロペンタジエンの重合物とは別の不純物が混入するおそれがある。

40

【0015】更に、この還元剤の分割添加については、これをわずかでも誤ると反応系を過熱しアルキルシクロペンタジエンの重合を招くこととなる。従って、その添加量の制御が当然に必要となるが、その量はビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの目的とする製造量、つまり、各原料化合物量に応じて変化させなければならない。このような製造条件毎に還元剤の添加量を変化させるのは必ずしも容易なものではなく、製造量に

50

応じたフレキシブルな対応を不可能とし製造効率を低下させることとなる。

【0016】本発明は、以上のような背景の下になされたものであり、ルテニウム化合物と、アルキルシクロペンタジエンと還元剤とを反応させてなるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法において、反応系の冷却、還元剤の分割添加をすることなく高純度のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを製造することができる方法を提供することを目的とする。

【0017】

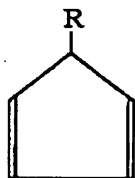
【課題を解決するための手段】従来のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法で生じる反応は、ルテニウムイオンとアルキルシクロペンタジエンとの直接的な反応であり、反応系の過熱はこの直接的な反応の反応熱に起因するものである。これに対し、本発明者らは、鋭意研究を行った結果、アルキルシクロペンタジエンをまず脱プロトン化してアルキルシクロペンタジエンアニオンを生成するという中間工程を生じさせ、このアルキルシクロペンタジエンアニオンとルテニウムイオンとを反応させることにより上記課題を解決することができることを見出した。これは、脱プロトン化されたアルキルシクロペンタジエンアニオンと2価のルテニウムイオンとは容易に反応するものであり、急激な発熱を伴うことがなくビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを生成することができるという考察に基づくものである。

【0018】そして、本発明者等は、このような段階的反應を生じさせるべくアルキルシクロペンタジエンを脱プロトン化するためには、反応系に塩基を共存させるのが適当であるとの認識により本発明を想到するに至った。

【0019】即ち、本願請求項1記載の発明は、ルテニウム化合物と、化6で示されるアルキルシクロペンタジエンと、還元剤とを反応させてなる、化7で示されるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法において、塩基存在下でルテニウム化合物とアルキルシクロペンタジエンと還元剤とを反応させてなるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法である。

【0020】

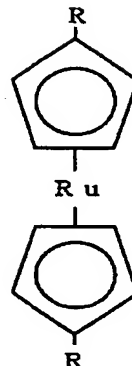
【化6】



(一般構造式中、置換基であるRは直鎖又は側鎖を有するアルキル基である。)

【0021】

【化7】



(一般構造式中、置換基Rの意義は上記と同様である。)

【0022】ここで、塩基とは、Brønstedの陽子説により定義される陽子受容体、つまり、水素原子(プロトン)を含む他の化合物から水素イオンを受け取りやすい性質を有する分子又はイオンをいう。本発明においてアルキルシクロペンタジエンに対して塩基として作用するものとしては、アミン類(一級アミン類、二級アミン類、三級アミン類)、アンモニウム化合物、水酸化物等があり、具体的には、アンモニア、ジエチルアミン、トリメチルアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられる。また、この他にアニリン、ニトロアニリン、アミノフェノール、アミノジフェニル、ピペリジン、グリニャール試薬等やナトリウム等のアルカリ金属やアルコキシド、フェニルリチウム、メチルリチウム、n-ブチルリチウム、水素化アルミニウムリチウム、ナトリウムアミド等のアルカリ金属化合物も塩基として作用し得る。尚、これらの塩基を反応系に添加するタイミングについては、ルテニウム化合物とアルキルシクロペンタジエンと還元剤とが反応する前又は反応するのと同時に添加すれば良い。ルテニウム化合物とアルキルシクロペンタジエンと還元剤とが反応した後に塩基を添加しても、ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの生成反応は既に生じてしまっていることから反応系の過熱は防止できないからである。従って、これらの化合物と塩基とを同時に混合しても良いが、ルテニウム化合物とアルキルシクロペンタジエンと塩基とを混合後に還元剤を添加しても良い。

【0023】また、還元剤としては、従来技術で使用される亜鉛も適用可能であるが、請求項3記載のように、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、白金族金属、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、塩化第1銅、ヨウ化第1銅、水素化カルシウム、水素化アルミニウムリチウム、アルコール、ホルマリン、ギ酸といった広範囲の還元剤も適用可能である。

例えば、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム

ム、カリウムが、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、バリウムが適用される。また、遷移金属としては、チタニウム、バナジウム、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデンが使用可能である。更に、貴金属としては、銀、金、白金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウムが適用される。

【0024】そして、本発明において原料として用いられるルテニウム化合物については、特に限定されるものではないが、入手の容易さ等を考慮すれば、請求項4記載のように、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム、硫酸ルテニウム、酢酸ルテニウム等を使用するのが好ましい。

【0025】尚、本発明に係るビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法は、各化合物を適当な溶媒に溶解させて反応を行なうのが好ましい。この溶媒としては、アルコール、特に、エチルアルコールを用いるのが好ましい。

【0026】本発明によれば、ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを急激な発熱を伴うことなく容易に生成させることができる。そのため、従来のように反応系の過熱による不純物(アルキルシクロペンタジエン重合体)の生成を避けるために反応系を低温に保持する必要がない。従って、本発明によれば、室温でのビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの生成が可能である。そして、これにより大規模の冷却装置等を用いることなくビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを製造することができ、特に、量産において製造設備の簡略化、付帯設備の省略をすることができ、製造コストを低減することができる。

【0027】また、本発明においては、上記した還元剤を反応させるのに分割添加をする必要はなく、必要量を一括添加することができる。本発明におけるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの生成反応の反応熱は低いことから、還元剤の量にかかわらず反応系を過熱することがないからである。従って、本発明においては製造条件毎に分割添加する還元剤の量を考慮する必要がなく、良好な製造効率を有する。更に、本発明においては、還元剤を一括添加することが可能となったことから、従来のように未反応の塩化ルテニウムとアルキルシクロペンタジエンとの接触による副反応の発生は抑制されることとなり、高純度のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを製造することができる。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態を説明する。本実施形態では、ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムとしてビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを製造してその純度を確認した後、製造したビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを用いてルテニウム薄膜を製造しその薄膜性状を検討した。

【0029】窒素置換したフラスコ中に、溶媒としてエチルアルコール70mLと塩化ルテニウム3水和物2.6gとを入れると共に、塩基としてジエチルアミン9.1gと還元剤としてジメチルアミンボラン1.2gを入れこれらを反応させた。反応は室温(25℃)にて行ない、反応時間は24時間とした。また、反応は窒素ガス気流中で行なった。

【0030】そして、反応後の反応液に3規定の塩酸を30mL添加して中和洗浄し、ヘキサンを用いてビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを溶媒抽出し、更にこの抽出溶媒からヘキサンを留去してビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム1.7gを得た。

【0031】このビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムをガスクロマトグラフィーにて分析したところ、プロファイル中に見られるピークは多くがビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムのものであり、不純物のピークは殆ど観察されなかった。そして、その純度は、99%と極めて高い純度であることが確認された。

【0032】次に、本実施形態で製造されたビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムについて、CVD法によりルテニウム薄膜の製造を行った。この際の反応条件は次に示す通りである。

【0033】基板温度：300℃

チャンバ圧力：700Pa(5torr)

キャリアガス：アルゴン/酸素

キャリアガス流量：200/200sccm

【0034】以上の条件により製造されたルテニウム薄膜について、その表面をAFM(Atomic Force Microscope)にて表面分析を行い、薄膜のモホロジー観察及び薄膜表面の粗さを測定した。その結果、この薄膜の平均表面粗さ(R_m)は、1.5nmと極めて良好な値であり、またそのモホロジーも良好であることが確認された。

【0035】比較例1：本実施形態で製造したビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムの純度を確認すべく、従来の反応に基づきビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを製造した。

【0036】窒素置換したフラスコ中に、アルコール溶媒としてエチルアルコール200mLと塩化ルテニウム3水和物25.0gとを入れ両者を溶解させた後、-30℃に冷却しエチルシクロペンタジエン40gを加えた。そして、-25~-10℃の温度に保持して溶液を攪拌しながら亜鉛粉末9.55gを7分割して加えた反応させた後、溶液を10℃に20分間保持した。

【0037】その後、ヘキサンを用いてビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを溶媒抽出し、更にこの抽出溶媒からヘキサンを留去して19.7gのビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを得た。

【0038】この比較例1に係るビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムをガスクロマトグラフィーにて分析したところ、その純度は、94%であることが確認された。

【0039】比較例2:これに対し、第2の比較例として、比較例1のビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造工程において亜鉛粉末を分割することなく一度に加えビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造を試みた。この際の各試薬の分量、反応条件は比較例1と同様とした。

【0040】この結果、亜鉛を一括添加した場合には、激しい発熱を伴いつつ反応し、反応後の反応液には固体重合物のみが生じていた。これは、亜鉛の一括添加により生じた反応熱によりエチルシクロペンタジエンが重合したものと考えられる。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、従来のように反応系の過熱を避けるために反応系を低温に保持しなくとも、室温でビス(アルキルシクロペンタジ

エニル)ルテニウムの製造することができる。従って、大規模な冷却装置等を用いることなくビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを製造することができその製造コストを低減することができる。これは、特に、その量産において製造設備の簡略化、付帯設備の省略を図ることができ、ルテニウム薄膜ひいてはそれが薄膜電極として適用される半導体デバイスの低コスト化に寄与できる。

【0042】また、本発明においては、還元剤の分割添加の必要はなく、製造条件毎に分割添加する還元剤の量を考慮する必要がない。そのため本発明に係るビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法は良好な製造効率を有する。

【0043】そして、このように還元剤を一括添加することにより未反応の塩化ルテニウムとアルキルシクロペンタジエンとの接触による副反応の発生は抑制することができる。従って、本発明は、従来以上に高純度のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを製造することができる方法である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H039 CA93 CD90
4H050 AA01 AA02 AA03 AB78 AB91
BE20 BE21 BE22 BE23 BE24
BE27 BE62 WB11 WB21
4K030 AA11 BA01 CA04 FA10 LA15

(54)【発明の名称】 ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法及びその製造方法により製造されるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウム並びにルテニウム薄膜又はルテニウム化合物薄膜の製造方法